

预冻对苹果片真空冷冻干燥特性及品质的影响

马有川^{1,2}, 毕金峰^{1,2}, 易建勇^{1,2*}, 杜茜茜^{1,2}, 冯舒涵^{1,2}, 李所彬³

(1. 中国农业科学院农产品加工研究所, 北京 100193; 2. 农业农村部农产品加工综合性重点实验室, 北京 100193; 3. 江苏博莱客冷冻科技发展有限公司, 常州 213116)

摘要: 预冻是果蔬真空冷冻干燥(Freeze Drying, FD)的必须工艺环节, 预冻冻结速率和冻融处理(Freeze Thaw Cycles, FTC)可用于调控果蔬FD干燥效率和改善产品品质。为探究冻结速率和冻融处理对FD苹果片干燥特性和品质的影响, 缩短干燥时间并保持原料品质, 该研究采用不同温度(-20℃、-80℃、液氮冻结)预冻和1~3次冻融(FTC-1、FTC-2、FTC-3)处理苹果片, 探讨预冻处理对FD苹果片冻结特性、干燥特性, 及微观结构、色泽、硬脆度和营养功能等核心品质的影响。结果表明, 相较快速冻结处理(-80℃), 缓慢冻结(-20℃)处理的苹果片FD干燥时间缩短5%, 脆度提高50.1%, 感官评价得分较高; 相比于-20℃预冻组, FTC-1处理的苹果片具有较均匀的大孔隙结构, 比孔容提高37.2%, FD干燥时间缩短15.3%, 干燥能耗降低约14.6%, 脆度增加117.6%; -20℃缓慢冻结联合冻融1次处理可显著提高苹果片干燥效率及综合品质。

关键词: 干燥特性; 微观结构; 品质; 苹果; 冻融循环; 真空冷冻干燥

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.18.029

中图分类号: TS255.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2020)-18-0241-10

马有川, 毕金峰, 易建勇, 等. 预冻对苹果片真空冷冻干燥特性及品质的影响[J]. 农业工程学报, 2020, 36(18): 241-250.

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.18.029 <http://www.tcsae.org>

Ma Youchuan, Bi Jinfeng, Yi Jianyong, et al. Effects of pre-freezing on the drying characteristics and quality parameters of freeze drying apple slices[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2020, 36(18): 241-250. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.18.029 <http://www.tcsae.org>

0 引言

中国是世界苹果生产和加工大国, 2019年苹果产量达到4 242万t, 占到全球产量的57%。苹果富含膳食纤维、酚酸、类黄酮等营养和生物活性成分^[1], 对血管功能、血压、血脂、炎症、高胆固醇血症和高血糖等产生有益的影响^[2]。近10a来, 中国休闲食品产业始终保持超过20%的增长速度, 2020年产值将突破3万亿元^[3]。苹果片是一种方便即食、口感酥脆、营养丰富、绿色健康的果蔬休闲食品, 深受消费者青睐^[4]。

真空冷冻干燥(Freeze Drying, FD)果蔬脆片营养和生物活性物质保留率高^[5], 同时可较好保持果蔬色泽和生鲜风味^[6]。预冻是真空冷冻干燥工艺中必不可少的环节, 果蔬的冻结状态和冰晶形态对FD果蔬品质有显著影响。一方面, 预冻温度是FD生产流程的重要参数, 预冻温度越低, 冻结速率越高^[7], 而物料的冻结速率又与生成冰晶的大小和位置显著相关, 冰晶显著影响物料的干燥特性和品质^[8]。一般而言, 预冻时冰晶越大, 产生的孔隙越多, 干燥速率越高^[9]。当冻结速率低时, 冰晶成核在细

胞外发生, 对细胞破坏大; 当冻结速率高时, 成核主要发生在细胞内, 对细胞破坏小^[10]。冰晶的生成不仅影响物料的干燥特性, 还影响到物料的理化特性。Ceballos等^[11]在枣泥冻干研究中发现, 预冻冻结速率越高, 干燥速率越低。麦润萍等^[12]发现, 随着预冻温度越低, 猕猴桃片的干燥速率越小, 硬度和脆性越大, 复水比越小。另一方面, 冻融处理(Freeze Thaw Cycles, FTC)作为FD前预冻处理技术, 通过破坏并再次冻结组织, 改变溶质分布和水分状态, 影响物料的干燥特性和品质^[13-14]。Ando等^[10]研究了FTC处理对胡萝卜微观结构的影响, 结果表明FTC处理可获得较均匀的大孔隙结构。Feng等^[9]对大蒜片的研究结果表明, 冻融处理可显著缩短干燥时间, 提高蒜片生物活性。Xu等^[15]采用冻融处理同样缩短了秋葵的真空冷冻干燥时间。预冻和冻融处理一方面影响苹果片干燥速率, 另一方面也会改变苹果片硬度、脆度等感官品质, 但目前尚无针对预冻冻结速率和冻融处理的系统研究。

本文通过控制预冻温度和FTC次数, 研究冻结速率和FTC对冻干苹果片干燥特性、能耗、质构、微观结构和营养物质的影响, 为真空冷冻干燥制备高品质果蔬脆片提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

材料: 苹果(品种: 烟台富士; 产地: 山东烟台)购于北京幸福荣耀超市, 含水率87.0%。经去皮去核后,

收稿日期: 2020-07-19 修订日期: 2020-09-11

基金项目: 广东省重点领域研发计划项目(2020B020225006); 中国农业科学院农产品加工研究所所长基金(S2019RCCG01); 十三五国家重点研发计划(2016YFD0400700, 2016YFD0400704)

作者简介: 马有川, 研究方向为食品加工与安全。Email: myc3007@163.com

*通信作者: 易建勇, 博士, 副研究员, 研究方向为果蔬干制品品质调控与营养健康研究。Email: yijianyong515@126.com

切成厚度 10 mm 直径 20 mm 的圆片。

试剂: 绿原酸、原花青素 b1、儿茶素、表儿茶素、芦丁、根皮苷、槲皮素等酚类物质标准品(分析纯, 上海源叶生物科技有限公司); 甲醇(色谱纯, 美国 Fisher 公司)。

1.2 设备

蔬菜水果切片机(CL50, 法国 Robot Couple 公司); -20℃冰箱(BCD-252KSF, 海尔股份有限公司); 超低温冰箱(-80℃)(ULT1386-3-V41, 赛默飞科技有限公司); 超低温冰箱(-40℃)(MDF-U548D-C, 大连三羊冷链有限公司); 真空冷冻干燥试验机(LG1.5, 沈阳航天新阳速冻设备制造有限公司); 数码相机(Nikon D700, 尼康 Nikon 公司); 电子眼色彩分析系统(1.5.5.0, 美国 Lens Eye-NET 公司); 物性测试仪(TA.HD plus, 英国 Stable Micro System 公司); 紫外分光光度计(UV-1800, 日本岛津公司); 扫描电子显微镜(S-570, 日本日立公司); 超声波清洗器(SB25-12DTN, 宁波新芝生物科技股份有限公司); 水分活度测定仪(AW1000T, 昌琨实业有限公司); 水分快速测定仪(MS-70, 广州艾安德仪器有限公司); 2695 高效液相色谱仪、2998 型二极管阵列检测器(美国 Waters 公司); AutoPore IV 高性能全自动压汞仪(麦克默瑞提克(上海)仪器有限公司)。

1.3 方法

1.3.1 含水率测定

按 GB 5009.3—2016《食品安全国家标准 食品中水分的测定》直接干燥法执行^[16]。

1.3.2 苹果片预冻和冻融处理

预冻处理: 苹果片分置于-20℃、-80℃冰箱和液氮(Liq.N₂)中预冻, 期间通过热电偶记录物料中心温度(每秒记录 1 次, 下同), 待物料温度降至-15℃以下并保持 12 h, 置于-80℃冰箱待用。

冻融循环: 苹果片置于-20℃冰箱预冻至-15℃以下后, 置于 25℃解冻至苹果片温度达到 25℃, 视为冻融循环 1 次。制备冻融循环 1~3 次的苹果片样品, 置于-20℃冰箱冻结 12 h 后, 置于-80℃冰箱待用。其中, -20℃预冻组也为 0 次冻融组。冻融过程中采用热电偶实时监测记录苹果片中心温度。

1.3.3 真空冷冻干燥

将冻结状态样品置于真空冷冻干燥仓, 根据前期优化的工艺, 设定真空冷冻干燥升温程序为 20℃~2 h, 40℃~1 h, 55℃干燥至结束。冷阱温度-40℃, 真空度 60 Pa, 干燥至干基含水率低于 4%。期间通过冻干机的实时称量装置监测物料质量, 每隔 1 min 记录一次物料质量。干燥结束后, 所有样品置于密闭干燥器中, 于室温下均湿 72 h 后, 进行各项指标分析。

1.3.4 干燥特性

水分比(Moisture Ratio, MR)表示物料在一定条件下的剩余含水率, 计算公式如式(1)所示

$$MR = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} \quad (1)$$

式中 MR 为水分比; M_t 为任意时刻的干基含水率, kg/kg; M_e 为样品平衡时干基含水率, kg/kg; M_0 为样品初始干基含水率, kg/kg。

为更好模拟和预测 FD 苹果片的干燥特性, 采用 Page 模型, 对干燥曲线进行拟合, 得到拟合后冻干曲线, 并绘制 dMR/dt 与时间关系曲线以表示干燥速率。如式(2)所示

$$MR = \exp(-k \cdot t^a) \quad (2)$$

式中 t 为干燥时间, min; k 、 a 为系数。

1.3.5 能耗分析

总干燥能耗以每干燥失水 1kg 能耗计算, 干燥能耗按照电表读数计算, 总能耗计算方式如式(3)所示^[17]

$$E = \frac{E_f + E_d}{m_w} \quad (3)$$

式中 E 为总能耗, k·Wh; E_f 为冻融循环及预冻所需能耗, kW·h, 按如下公式计算。 E_d 为干燥能耗, kW·h; m_w 为物料水分质量, kg。

$$E_f = \frac{(m_w \cdot C_{p1} \cdot \Delta T_1 + m_w \cdot C_{p2} \cdot \Delta T_2) \times 2.5}{3600} \quad (4)$$

式中 C_{p1} 和 C_{p2} 为水和冰的比热容, 用来模拟鲜苹果和冻结后苹果的比热容, kJ/(kg·℃); ΔT_1 和 ΔT_2 分别表示由室温降至冰点(0℃), 以及由冰点降到共晶点(-18℃)温度变化, ℃; 2.5 为能量转化效率; 3 600 为换算系数。

1.3.6 扫描电子显微镜

参考 Yi 等^[18]的方法切取苹果片断面进行微观结构分析, 在样品台贴上导电胶, 取苹果片断面粘在导电胶上, 喷金处理, 再利用扫描电镜在 40 倍下拍照, 分析。

1.3.7 孔径分布

采用压汞法对苹果片内部孔径分布进行测定^[19]。设定高性能全自动压汞仪的测定压力范围为 1 kPa~420 MPa, 对应孔径测定范围 400~5 μm。样品孔径分布计算参考 Washburn 方程^[20], 如式(5)所示

$$P = \frac{4\gamma_{Hg} \cos \theta}{\phi} \quad (5)$$

式中 P 为在真空物料室中施加的外部压力, kPa; γ_{Hg} 为汞的表面张力, 0.48 N/m; θ 为水银接触角, 130°; ϕ 为孔的直径, μm。

孔径分布曲线由对应压力下 Hg 侵入样品的体积(对应于孔的直径)计算, 表示为不同孔径条件下侵入的等效体积的 Hg, cm³/g。最可几孔径定义为侵入 Hg 体积最多时, 对应的孔直径, μm; 比孔容定义为总孔体积与测试样品质量间的比值, cm³/g^[19]。

1.3.8 质构

参考张鹏飞等^[21]的方法, 硬脆度测定采用 TA.HD plus 物性测试仪。采用 P/36R 型探头, 设置测试条件为: 前期测试速度 2.0 mm/s, 检测中速度 1.0 mm/s, 后期检测速度 10.0 mm/s, 压缩比 60%。其中, 果蔬脆

片硬度采用质构仪在挤压测试过程中力的最大峰值表示，g；脆性采用挤压测试过程中的峰个数表示。每个处理取 12 次平行测定，去除最大值和最小值后取平均值。

1.3.9 酚类物质

样品提取和总酚测定参考 Taşeri 等^[22]的方法。将样品磨碎，取 1.00 g 苹果粉置于带盖离心管中，加入 15 mL 80%甲醇，轻轻搅拌，超声提取 30 min，离心 10 min（9 000 r/min），分离得到上清液，重复提取一次，合并上清液，于 4 ℃条件下避光静置 16~24 h，得到样品提取液。总酚测定采用福林酚法，结果以每克样品含有相当没食子酸的毫克数表示，每个处理 3 次平行。

参考 Li 等^[23]的方法，采用高效液相色谱法定性定量样品中酚类物质。取样品提取液 1.5 mL 用于 HPLC-DAD 测定酚类物质。HPLC 条件为：色谱柱：安捷伦 eclipse XDB-C18（4.6 mm×250 mm，5 μm）；柱温 40 ℃；检测波长为 280、300、320 nm；以体积分数 2%乙酸为流动相 A，甲醇为流动相 B；流速为 1.0 mL/min；进样体积为 10 μL；梯度洗脱程序为：0~20 min，5~25 g/100mL B；20~35 min，25~40 g/100mL B；35~40 min，40 g/100mL B；40~45 min，40~95 g/100mL B；45~50 min，95 g/100mL B；50~53 min，95~5 g/100mL B；53~55 min，5 g/100 mL B。系统由 Waters breeze 程序控制。定量采用外标法，各酚类物质含量以干基计。酚类物质测定重复 3 次。

1.3.10 色泽

苹果片色泽依据电子眼系统，测定苹果片的明度值 L^* 、红绿值 a^* 、黄蓝值 b^* ，并计算总色差 ΔE 值^[24]，如式（6）所示

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0)^2 + (a^* - a_0)^2 + (b^* - b_0)^2} \quad (6)$$

式中 L_0 、 a_0 、 b_0 分别表示 Liq.N₂ 处理组苹果片的亮度、红度和黄度； L^* 、 a^* 、 b^* 分别表示苹果片的亮度、红度和黄度。

1.3.11 总糖和总酸

参考郭玲玲等^[25]的方法，采用苯酚-硫酸法测定总糖含量，采用滴定法测定总酸含量。每个处理 3 次平行。

1.3.12 感官评价

参考王沛等^[26]的方法进行 FD 苹果片的感官评价，选取 7 名有脆片类休闲食品研发经验的人员，分别从外观、气味、硬度、脆度、烟雾感（咀嚼过程中产生的细微颗粒粉尘^[27]）、黏牙性^[28]、酸甜适口性 7 项评价指标对苹果片的品质进行描述，满分为 5 分，总分为 35 分。评价标准如表 1 所示，评分值为 7 人组成评定小组的平均得分。

1.4 数据处理

使用 SPSS24.0 对数据间差异进行方差分析与多重比较，采用 Origin2020b 软件绘制及拟合曲线，采用 Matlab R2016a 对拟合曲线求导并进行函数绘图。

表 1 感官评价测定标准

Table 1 Sensory evaluation measurement standards		
指标 Index	分值 Score	品质描述与得分标准 Quality description and score standard
外观（5 分） Appearance(Score 5)	>2.5~5 0~2.5	色泽均一、金黄或乳白、外观紧凑平整 色泽较均一，黄褐，外观较紧凑
气味（5 分） Odour(Score 5)	>2.5~5 0~2.5	具有鲜苹果特有的清香味 基本具有苹果特有的清香味
硬度（5 分） Hardness(Score 5)	>2.5~5 0~2.5	硬度适中，易咀嚼 稍硬或稍软，咀嚼性较差
脆度（5 分） Crispness(Score 5)	>2.5~5 0~2.5	有很好的酥脆感 酥脆感较差
酸甜适口性（5 分） Sweet and sour palatability(Score 5)	>2.5~5 0~2.5	酸甜度适中，有特有的苹果片的酸甜味道 有一定酸甜味，但味道较淡
黏牙性（5 分） Stickness(Score 5)	>2.5~5 0~2.5	无黏牙感，咀嚼后牙齿上无黏着苹果 有黏牙感，咀嚼后有残留苹果黏着牙齿
烟雾感（5 分） Smoky(Score 5)	>2.5~5 0~2.5	无烟雾感，咀嚼时呼吸道无刺激感 有烟雾感，咀嚼时呼吸道有刺激感

2 结果与分析

2.1 冻结和冻融次数对苹果片冻结特性的影响

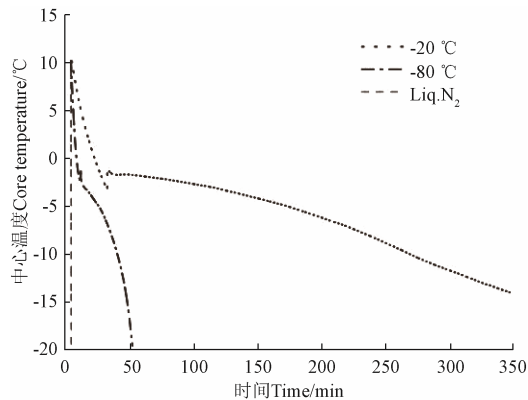
预冻温度直接影响冻干后物料的结构和品质^[29]。不同预冻温度下苹果片的中心温度变化过程如图 1a 所示。由图可见，苹果片冻结速度随冻结时温度降低而增大。-20 ℃、-80 ℃、Liq.N₂ 预冻的苹果片均可迅速降低至 0 ℃，通过最大冰晶生成带（从 0 ℃降到-5 ℃^[30]）用时分别为 103.90、20.00、0.04 min。通过最大冰晶生成带时间越短，冻结速率越快，冰晶直径越小^[31]。对于 FD 苹果片来说，冻结速率慢会导致冰晶在细胞外成核，并刺破细胞壁^[32]，形成大冰晶，对脆片品质和干燥特性产生影响^[33]。

FTC 处理对苹果片冻结特性影响如图 1b 所示，随着苹果片 FTC 次数增加，在-20 ℃条件下再次冻结速率加快，通过最大冰晶生成带时间逐渐缩短。一方面这可能是由于苹果果肉细胞在 FTC-1 处理中破裂，液泡中大量的水、及溶解于液泡液中的糖和有机酸等小分子物质释放出来，使苹果果肉内部组分和水分分布更加均匀，在再次冻结时，冰晶生长迅速^[34]；另一方面，物料在融解时水分发生流失，并且由于物料未被移动，部分流失汁液聚集于物料表面，这些汁液在表面再次冻结后，可增加物料的导热系数，加快物料的冻结速率^[35]。

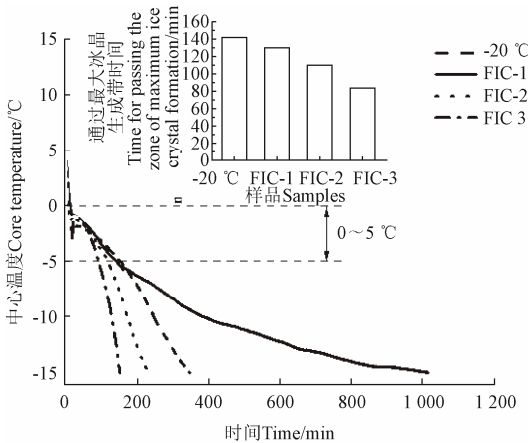
2.2 冻结和冻融处理对 FD 苹果片干燥特性的影响

干燥动力学和干燥速率通常可反映物料的干燥特性^[36]。不同冻结速率和冻融处理苹果片的 Page 拟合结果如表 2 所示，各干燥曲线的 R^2 值均大于 0.9，表现出较好的拟合，这意味着可以采用 Page 模型来描述苹果片 FD 过程的水分变化规律。Page 拟合干燥曲线如图 2a 所示，不同冻结速率苹果片的干燥时间差异不大，其中-20 ℃预冻苹果片干燥时间与-80 ℃组相比降低 5%，脆度提高 50.1%，可能是因为-20 ℃冻结中冰晶在细胞外成核，并随冰晶生长破坏细胞结构，增大了孔隙，提高了水分升华的效率^[9]。而 FTC 处理对苹果片干燥时间影响最大，

与未冻融组相比, FTC-1 节省冻干时间约 15.3%, 总能耗降低约 14.6%。Ando 等^[10]对胡萝卜 FTC 处理后热风干燥速率的测定也发现 FTC 可显著提高冻干速率, 其研究结果与本试验一致。



a. 不同预冻温度苹果片冻结曲线
a. Freezing curve of apple slices at different freezing temperatures



注: -20 °C 为-20 °C冻融组, 也为 0 次冻融组, FTC-1、2、3 分别表示冻融循环 1 次、2 次、3 次预处理的苹果片, 下同。
Note: -20 °C refers to the freezing group at -20 °C and freezing and thawing group at 0 times. FTC-1, 2, and 3 respectively represent apple slices pre-treated once, twice, and three times in freeze-thaw cycle, the same below.

b. 不同次数冻融循环处理苹果片冻结曲线
b. Freezing curve of apple slices with different freeze-thaw cycles

图 1 冻结曲线图
Fig.1 Freezing curve diagram

对 dMR/dt 作图可反映苹果片的干燥速率随时间的变化情况。由图 2b 可知, 在冻干初期, FTC-1、FTC-2、-20 °C 和 -80 °C 组最大干燥速率的时段与其他组相比提前出现, FTC-1 组 dMR/dt 升高速率和最大值均高于其他组, 而 Liq.N₂ 组最大干燥速率最小, 达到最大干燥速率时间最长。原因一方面可能是 FTC 处理使苹果中结合水、毛细管水向自由流动水转变^[9]; 另一方面可能是 FTC 处理使苹果片形成的较厚的孔壁结构不利于在升华干燥阶段水汽从物料中逸出^[37], 进而, 使干燥前期的干燥速率降低。

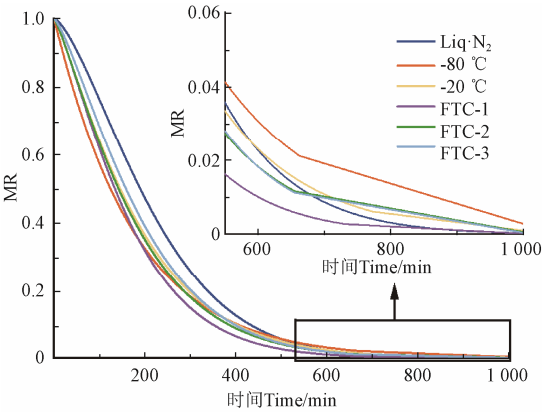
2.3 冻结和冻融处理对 FD 苹果片硬脆度的影响

硬脆度是苹果片品质的重要评价指标。冻结速率对 FD 苹果片硬脆度的影响如图 3a 所示。结果表明, 随着冻结速率的加快, FD 苹果片的硬度和脆度都呈降低的趋势, Liq.N₂ 冻结处理组苹果片具有最低的硬度 (9 775 g) 和脆度 (7.2 个) ($P<0.05$), -80 °C、-20 °C

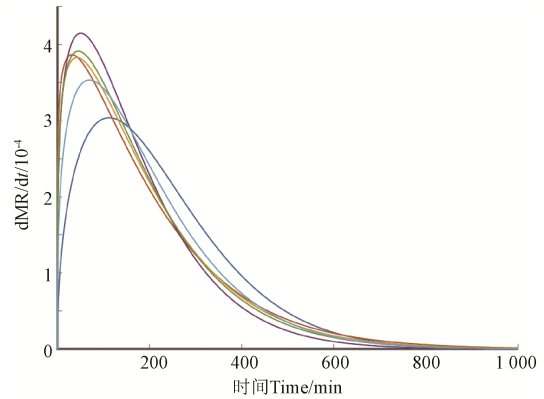
处理组之间硬脆度差异不显著 ($P>0.05$)。缓慢冻结过程可形成相对较大冰晶, 这个过程破坏了细胞结构。冰晶生长过程挤压周边细胞, 冰晶干燥后留下具有较厚孔壁的多孔结构, 这种厚孔壁的微观结构可能提升了 FD 苹果片硬脆度^[19]。

表 2 不同冻结温度和冻融处理苹果片干燥曲线 Page 模型拟合结果及单位能耗

样品 Sample	决定系数 Coefficient of determination R^2	Page 模型系数 Coefficient of the Page model		能耗 Energy consumption / (kW·h · kg ⁻¹)
		k	a	
Liq.N ₂	0.985	0.000 31	1.469 6	11.06
-80 °C	0.984	0.002 35	1.119 1	10.81
-20 °C	0.991	0.001 84	1.191 6	10.51
FTC-1	0.992	0.001 47	1.258 2	10.49
FTC-2	0.996	0.001 71	1.212 3	8.96
FTC-3	0.998	0.000 91	1.311 9	10.15



a. 不同预冻温度和冻融处理苹果片的 Page 拟合干燥曲线
a. Page fitting drying curve of apple slices under different freezing rate and freeze-thaw treatment



注: MR 为苹果水分比, t 为干燥时间。
Note: MR is the moisture ratio of apple slices, t is the drying time.
b. dMR/dt 与时间关系的函数图像
b. The function of dMR/dt and time

图 2 不同预冻温度和冻融处理苹果片的 Page 拟合干燥曲线和 dMR/dt 与时间关系函数曲线

Fig.2 Page fitting drying curve and dMR/dt function curve of apple slices under different pre-freezing temperature and freeze-thaw treatment

FTC 处理对 FD 苹果片硬脆度的影响如图 3 所示。结果表明, FD 苹果片的硬脆度具有随 FTC 处理次数升高的

趋势。与未冻融组相比, FTC-1 组 FD 苹果片硬度轻微增加, 一方面可能是多层细胞壁在冰晶的作用下叠加, 孔壁厚度增加, 在冻干后形成更加坚固的均匀大孔隙结构^[29], 另一方面是由于苹果片体积发生皱缩, 增强了结构的紧密程度; 脆度较未冻融组显著增加 117.6% ($P<0.05$), 可能是因为冻融处理生成了较大的孔隙结构, 在质构测定过程中随着探头下压, 每个孔隙破裂的力与未冻融组相比更大(如图 4 所示), 脆度峰个数增加。Zhang 等^[38]采用超高压处理草莓, 也发现超高压处理使孔隙结构增大, 显著提高了 FD 草莓片的硬度, 与本研究结果一致。

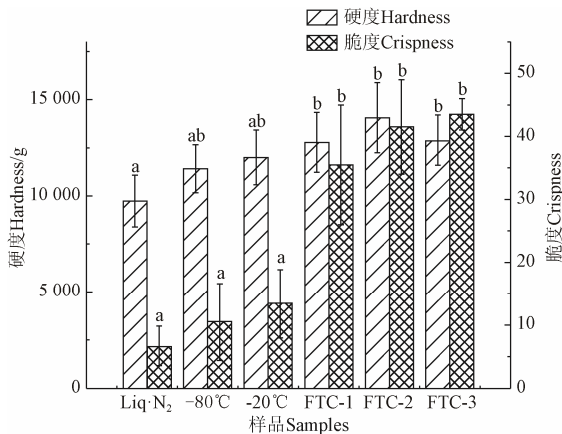


图 3 预冻温度和冻融处理对冻干苹果片硬脆度的影响

Fig.3 Influence of freezing temperature and freeze-thaw cycles on the hardness and crispness of apple slices

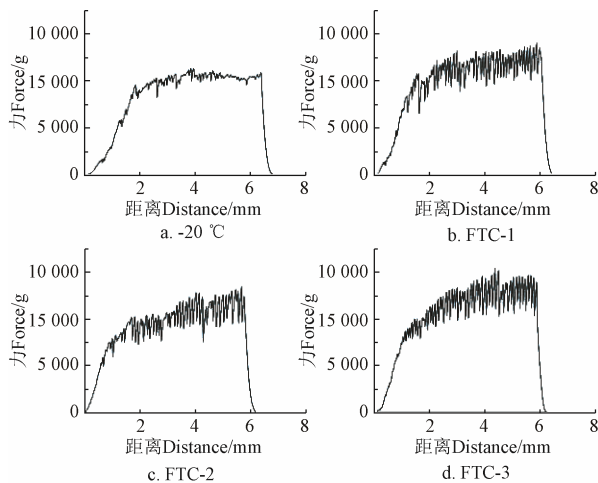


图 4 不同冻融次数 FD 苹果片质构特征

Fig.4 Texture characteristics of apple slices with different freeze-thaw cycles

2.4 冻结和冻融处理对 FD 苹果片微观结构的影响

通过扫描电镜对 Liq.N₂、-80 °C、-20 °C、FTC-1、FTC-2 和 FTC-3 组苹果片断面的微观结构进行观察, 如图 5 所示, 观察到的孔隙结构是由冻结时形成的冰晶在冻干后升华而形成的。由图可知, Liq.N₂ 组的 FD 苹果片细胞结构保留完整, 在快速冻结过程中, 冰晶在细胞内成核, 生长时间短, 形成的冰晶大小不足以刺破细胞壁并破坏细胞结构^[29]。-80 °C 预冻冻结过程中有部分细胞被破坏, 一方面可能是冻结过程形成了部分较大的冰晶, 导致部分细胞破坏, 另一方面可能是部分细胞壁

结构被破坏, 在物料温度较高的解析干燥过程中苹果片失去刚性, 产生了塌陷, 导致微观结构发生了改变。-20 °C 预冻组苹果片冻结速率缓慢, 由于组织中糖、水分等分布不均匀, 导致冰晶生长大小不均匀, 同时缓慢冻结导致冰晶不断生长, 刺破细胞壁并挤压周边组织, 冻干后苹果片微观结构呈现出孔隙大且不均匀的现象。一般认为, 预冷冻过程是冰晶生长导致组织结构紊乱的过程, 冰晶生长过大会利于水分的升华, 加快干燥速率^[39]。

由图 5 可知, FTC-1 组 FD 苹果片形成了较大且分布均匀的孔隙结构, 通过 1 次冻融处理, 组织内溶质分布均匀, 再次冻结时冰晶成核分布均匀, 冰晶生长大小均一, 形成了比原细胞孔隙更大更均匀的孔隙结构, 使干燥过程中水蒸气从物料内部逸出阻力减小, 加速了传质过程, 提高了干燥速率^[7]。FTC-2 和 FTC-3 组 FD 苹果片的微观结构呈现出断面不平整、多层分布和孔壁增厚的现象, 可能是由于多次冻融处理过程中, 随着苹果片中冰晶的生长和融化, 再次冻结时孔壁被新生成冰晶刺破, 并被生长的冰晶挤压, 形成更大的孔隙结构和更厚的孔壁^[19]。这种厚的孔壁结构可能增加了水分逸出时的阻力, 降低了干燥速率, 提高了硬脆度。

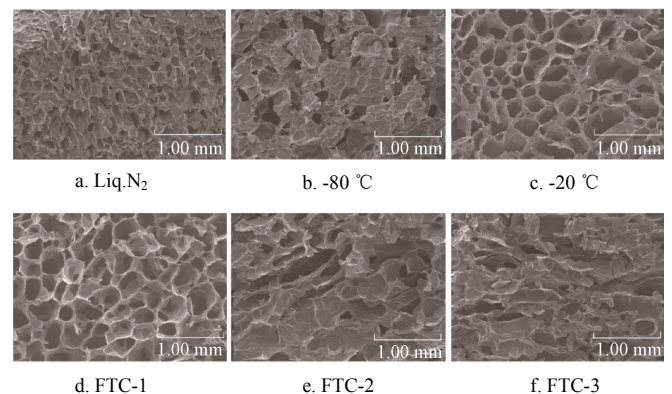


图 5 不同预冻温度和冻融处理苹果片 SEM 图

Fig.5 SEM images of apple crisps with different freezing temperatures and freeze-thaw cycles

2.5 冻结和冻融处理对 FD 苹果片孔隙的影响

压汞法可反映多孔结构物料的孔隙大小和孔径分布特征。不同冻结速率和冻融处理苹果片形成的孔隙特征如表 3 所示。通过体积密度可以看出, Liq.N₂ 组的 FD 苹果片在所有冻结速率下体积密度最低, 反映出样品体积皱缩最小, 鲜苹果组织的孔隙结构基本保留。而 -80 °C 和 -20 °C 预冻后, 样品发生皱缩, 体积密度增加。FTC 处理一方面导致样品皱缩, 另一方面造成汁液流失, 两种因素综合导致了体积密度的降低。通过比孔容和最可几孔径数据发现, 二者与微观结构相关联, 冻结速率越快, 比孔容越大, 而 FTC 处理与 -20 °C 冻结组相比, 比孔容提高 37.2%, 这可能与 FTC 过程提高了冻结时冰晶的大小和均匀性有关^[19]。结合质构测定结果, 苹果片脆度具有随 FTC 次数增加而轻微增高的趋势, 原因可能是汁液损失和体积皱缩共同作用使苹果片孔隙度增高, 酥脆性增

加。FTC 处理孔隙度较未冻融组高，其原因可能是小的孔隙结构在反复冻融过程中合并为较大孔隙结构^[40]。

汞的总入侵体积和孔隙直径关系可反映出孔隙大小的分布特征，总入侵体积和孔隙直径的关系如图 6 所示。由图可知，Liq.N₂ 处理组的 FD 苹果片的孔隙直径小，且各直径孔隙数目分布较为均匀(5.00~70.00 μm)。而 FTC 和-80 ℃、-20 ℃冻结处理的苹果片孔隙直径集中分布于直径大的范围(50.00~150.00 μm)。

表 3 不同预冻温度和冻融次数苹果片孔隙分布特征
Table 3 The pore distribution character of apple slices of different freezing temperatures and freeze-thaw cycles

样品 Sample	皱缩率 Shrinkage rate/%	体积密度 Bulk density (g·mL ⁻¹)	比孔容 Specific pore volume (cm ³ ·g ⁻¹)	最可几孔径 Mean pore diameter/μm	孔隙率 Porosity/%
Liq.N ₂	100.0±2.0e	0.138±0.003a	6.26±0.13c	17.24±0.34a	86.75±1.74a
-80 ℃	96.7±2.4de	0.151±0.005ab	5.71±0.17b	72.72±2.18b	86.62±2.60a
-20 ℃	94.1±2.9cd	0.173±0.003b	5.03±0.10a	90.71±1.81c	87.14±1.73a
FTC-1	92.0±1.8bc	0.130±0.004a	6.91±0.21d	90.77±2.72c	90.21±2.71a
FTC-2	89.0±2.2ab	0.145±0.003a	6.76±0.14d	121.49±2.43d	88.41±1.77a
FTC-3	86.8±2.7a	0.139±0.004a	6.74±0.20d	90.98±2.73c	89.37±2.68a

注：同一指标同一列不同字母代表不同冻结处理方式之间在 $P<0.05$ 水平上差异显著，下同。
Note: Different letters in the same index and column represent significant differences at 0.05 level between different freezing treatment, the same below.

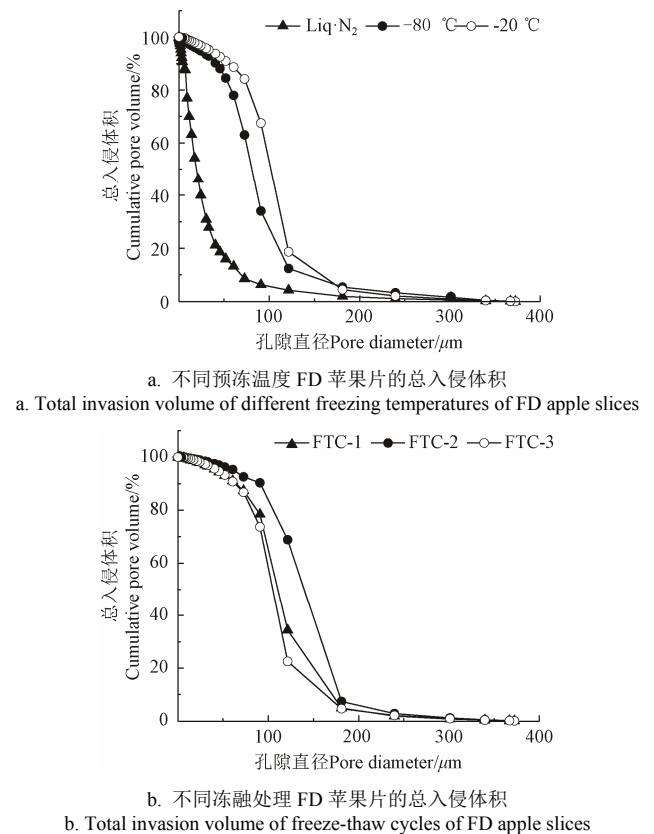


图 6 不同预冻温度和冻融处理苹果片的汞总入侵体积图
Fig.6 Total invasion volume of different freezing temperatures and freeze-thaw cycles of FD apple slices

2.6 冻结和冻融处理对 FD 苹果片色泽的影响

色泽是 FD 苹果片重要的评价指标，不同冻结速率和 FTC 处理 FD 苹果片色泽参数如表 4 所示。冻结速率越低， L^* 值越低， a^* 值越高，不同预冻温度和 FTC-1 处理对苹

果片 a^* 值的影响达到差异显著水平 ($P<0.05$)，而 FTC 处理组之间 L^* 、 a^* 、 b^* 差异不显著 ($P>0.05$)。其中 Liq.N₂ 组 FD 苹果片的 L^* 高达 57.20，其他组 FD 苹果片的 L^* 值在 41.88~53.96 之间；Liq.N₂ 组 FD 苹果片的 a^* 值最低为 9.22，其次为-80 ℃ (11.54)、-20 ℃ (16.11)，FTC-1 (19.88)；Liq.N₂ 组 FD 苹果片的 b^* 值最低，而其他冻结处理组 FD 苹果片之间无显著差异 ($P>0.05$)。说明冻结速率越低，苹果片亮度值越低，红度值增加，黄度值基本不变。亮度的改变可能是由于冻结处理形成的的孔隙结构越大，光作用于苹果表面的孔隙时散射作用越强引起的^[41]。Ceballos 等^[11]也得到了冻结速率越低，亮度越低的结果。FTC 处理组色差值与未冻融组相比更大，可能是由于反复冻融过程中发生了酶促褐变和孔隙增大的共同作用。

2.7 冻结和冻融处理对 FD 苹果片总糖和可滴定酸的影响

总糖和可滴定酸含量显著影响果蔬脆片的风味品质^[42]。冻结速率和冻融处理对苹果片总糖和可滴定酸的影响如表 4 所示，不同冻结、FTC-1、FTC-2 处理对总糖含量和可滴定酸含量影响不显著 ($P>0.05$)，FTC-3 处理与未冻融组相比，可溶性糖含量和可滴定酸含量均显著降低 ($P<0.05$)。这可能是由于 FTC 过程中会破坏细胞结构，使可溶性糖和有机酸溶出并随水分流失^[43]。

表 4 不同预冻温度和冻融处理苹果片色泽、可滴定酸和总糖
Table 4 Color, titratable acid and total sugar of apple slices treated with different freezing temperatures and freeze-thaw cycles

样品 Sample	色泽 Colour				可滴定酸 Titratable acid (mmol·g ⁻¹)	总糖 Total sugar mass fraction (g·g ⁻¹)
	L^*	a^*	b^*	ΔE		
Liq.N ₂	57.20±0.42c	9.22±0.30a	24.99±0.87a	-	29.24±0.67b	0.82±0.17ab
-80 ℃	53.96±2.18b	11.54±1.78b	29.07±1.58b	5.70	29.04±1.06b	0.77±0.07b
-20 ℃	50.82±1.28b	16.11±0.82c	31.52±1.89b	11.40	28.02±1.97ab	0.65±0.05b
FTC-1	42.30±2.84a	19.88±1.69d	30.05±1.62b	19.01	28.28±2.42ab	0.83±0.02b
FTC-2	41.88±4.28a	20.74±1.41d	30.06±1.87b	19.82	28.29±1.46ab	0.86±0.00ab
FTC-3	45.17±1.56a	19.39±1.24d	31.31±0.85b	16.97	26.15±1.23a	0.79±0.01a

2.8 冻结和冻融处理对 FD 苹果片酚类物质的影响

酚类物质是苹果中主要的生物活性物质。不同冻结和冻融处理的 FD 苹果片酚类物质含量如表 5 所示。结果表明，原花青素、儿茶素、绿原酸、表儿茶素的含量随着冻结速率降低而先升高后降低，-20 ℃ 冻结组总酚保留率为 77.65%，这可能是由于预冻时间过长在多酚氧化酶作用下降解所致^[44]。然而对香豆酸和根皮苷随冻结速率变化不显著，其原因一方面可能是对香豆酸及根皮苷在冻结过程损失少，另一方面是由于冻结过程破坏细胞壁，对香豆酸及根皮苷更易从细胞壁释放，更易提取^[45]。

FTC 处理使苹果中各主要酚类物质含量均显著降低，FTC-1 组的 FD 苹果片的主要酚类物质含量是鲜样的 39.5%。然而结合总酚的含量变化来看，总酚保留率为 45.2%，可能是由于未游离的如咖啡酸、阿魏酸等含量较

高，且这部分酚不受冻融影响，导致了总酚保留率比通过液相测得的主要酚类物质保留率高^[45]。在后续的生物活性物质研究中，FTC 处理对结合酚和游离酚的影响有待进一步探讨。

表 5 不同预冻温度和冻融处理苹果片酚类物质质量分数
Table 5 Phenolic content in apple slices treated with different freezing temperatures and freeze-thaw cycles

样品 Sample	主要酚类物质质量分数 Main phenolic compounds content/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)							总酚 Total content of phenolic compounds ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
	绿原酸 Chlorogenic acid	对香豆酸 p-coumaric acid	儿茶素 Catechinic acid	表儿茶素 Epicatechin	根皮苷 Phloridzin	原花青素 Procyanidine	总计 Total content	
鲜苹果 Fresh apple	1 230.49±22.05f	185.32±31.02c	64.54±10.39d	152.65±7.83e	79.04±5.68d	155.55±18.23e	1 867.59±95.20e	8.23±0.25e
Liq.N ₂	1 073.98±31.62e	176.03±43.49c	55.43±5.43c	130.20±7.56cd	76.28±13.92d	141.29±11.46d	1 653.20±85.95d	6.96±0.22cd
-80 ℃	1 121.58±55.3e	182.28±12.25c	58.97±10.09c	141.67±11.11d	63.39±7.54c	151.12±9.47d	1 719.01±80.19d	7.53±0.34d
-20 ℃	980.48±13.71d	174.15±6.80c	43.62±8.41b	125.89±8.61c	61.81±7.68c	110.42±9.25c	1 496.36±9.81c	6.39±0.02c
FTC-1	505.65±7.39c	99.33±5.15b	7.81±9.57a	66.04±4.55b	23.03±1.01b	36.88±6.42b	738.75±8.65b	5.49±0.17b
FTC-2	295.17±18.04b	43.78±2.26a	0.00±0.00a	15.52±2.87a	8.13±1.24a	3.56±6.17a	366.16±25.59a	4.21±0.29a
FTC-3	237.94±5.82a	49.78±1.48a	0.00±0.00a	13.78±0.40a	5.64±0.35a	0.00±0.00a	307.13±6.55a	3.72±0.67a

2.9 感官评价

感官评价结果见表 6。黏牙性表示苹果片经过咀嚼后产生的碎屑在牙齿表面的黏着程度^[46]。烟雾感指物料在破碎时产生的粉尘进入鼻腔造成不适的感觉，烟雾指产生的粉尘，通常与物料中固态物质组成的细小颗粒在破碎过程中受力逸散有关^[47-48]。可以看出，FTC 处理组的 FD 苹果片与未冻融组的相比，风味损失较大。从外观上看，FTC-1 组的 FD 苹果片与未冻融组差异较小，与色泽测定结果一致，Liq.N₂ 组色泽最鲜亮，而 FTC-2、FTC-3 组 FD 苹果片发生褐变，FTC-1 与 -20 ℃ 预冻组 FD 苹果

片外观接近。气味评价表明，Liq.N₂ 组 FD 苹果片可良好保留香气，其次是 -80 ℃、-20 ℃、FTC-1、FTC-2 和 FTC-3 处理组，FTC 组 FD 苹果片气味损失较大，无法在 FD 过程中截留更多香气成分，这可能与孔隙的扩大有关^[49]。从硬脆度来看，FTC 处理可改善脆度，但是硬度改善不明显，这与硬脆度测定结果一致。-80 ℃ 和 Liq.N₂ 组 FD 苹果片均有一定的黏牙性和烟雾感，可能是由于孔隙程度较高，且在口腔破碎过程中粉尘较多造成的。总的来说，虽然冻融处理损失了一部分外观和气味感官特性，但是硬脆度较好，且改善了黏牙感和烟雾感。

表 6 不同预冻温度和冻融处理苹果片感官评价
Table 6 Sensory evaluation of apple slices with different freezing temperatures and freeze-thaw cycles treatment

样品 Sample	外观 Appearance	气味 Odour	硬度 Hardness	脆度 Crispness	黏牙性 Stickness	烟雾感 Smoky	酸甜适口性 Sweet and sour palatability	整体感官分数 Overall sensory score
Liq.N ₂	4.88±0.31c	3.70±1.04bc	4.40±0.47bc	3.50±0.26a	1.50±0.50b	1.00±0.42b	4.50±0.55b	22.48±3.12bc
-80 ℃	4.10±0.23bc	3.28±0.76b	3.34±0.85a	3.58±0.38a	1.00±0.00b	1.75±0.35c	3.28±0.44ab	20.33±3.02b
-20 ℃	4.19±0.31b	3.06±0.98ab	3.94±0.98ab	3.94±0.98a	1.00±0.00b	1.75±0.35c	3.87±0.73b	21.73±3.81b
FTC-1	4.14±0.38b	3.28±0.76a	4.21±0.60ab	4.21±0.60ab	0.83±0.32a	0.83±0.29ab	4.23±0.90b	18.46±3.87ab
FTC-2	3.48±0.60b	2.67±0.61a	3.69±0.78a	3.69±0.78a	0.83±0.13a	0.17±0.29a	3.94±0.52b	15.63±4.53a
FTC-3	1.77±0.91a	2.58±0.66a	3.83±0.84a	3.83±0.84a	0.67±0.44a	0.00±0.00a	2.94±0.98a	14.03±4.01a

3 结 论

本文探讨了冻结速率和冻融处理对苹果片加工过程的冻结特性、干燥特性以及真空冷冻干燥苹果片的微观结构、硬脆度和营养品质的影响，得出结论如下：

- 1) 采用缓慢冻结 (-20 ℃) 结合冻融 1 次处理的真空冷冻干燥苹果片干燥时间较短 (523 min)，干燥能耗降低 14.6%。
- 2) 采用缓慢冻结 (-20 ℃) 结合冻融 1 次处理后的真空冷冻干燥苹果片具有较优品质，具体表现为形成了均匀大孔隙结构，其硬脆度显著高于未冻融处理苹果片 ($P<0.05$)，酚类物质保留率显著高于冻融 2 次和 3 次苹果片 ($P<0.05$)。总糖、可滴定酸和感官评价综合得分与 -20 ℃ 处理组相似。

3) 综合考虑真空冷冻干燥苹果片品质和干燥能耗，冻融 1 次处理可作为真空冷冻干燥苹果片加工过程品质调控的优选工艺，冻结速率和冻融处理对调控真空冷冻干燥果蔬脆片感官品质和节省干燥时间与能耗具有重要意义。

【参 考 文 献】

[1] Persic M, Mikulic-Petkovsek M, Slatnar A, et al. Chemical composition of apple fruit, juice and pomace and the correlation between phenolic content, enzymatic activity and browning[J]. LWT - Food Science and Technology, 2017, 82: 23-31.

[2] Koutsos A, Riccadonna S, Ulaszewska M M, et al. Two apples a day lower serum cholesterol and improve cardiometabolic biomarkers in mildly hypercholesterolemic

- adults: A randomized, controlled, crossover trial[J]. The American Journal of Clinical Nutrition, 2020, 111(2): 307-318.
- [3] 王灵. 休闲食品市场的发展趋势研究: 评《食品市场分析》[J]. 食品工业, 2020, 41(4): 369.
Wang Ling. Research on the development trend of snack food market: Commenting on food market analysis[J]. The Food Industry, 2020, 41(4): 369. (in Chinese with English abstract)
- [4] 毕金峰, 方芳, 公丽艳, 等. 苹果干燥技术研究进展[J]. 农产品加工: 创新版, 2010(3): 4-7.
Bi Jinfeng, Fang Fang, Gong Liyan, et al. Review on drying technology for apple[J]. Innovative Edition of Farm Products Processing, 2010(3): 4-7. (in Chinese with English abstract)
- [5] 王海鸥, 谢焕雄, 陈守江, 等. 不同干燥方式对柠檬片干燥特性及品质的影响[J]. 农业工程学报, 2017, 33(14): 292-299.
Wang Haiou, Xie Huanxiong, Chen Shoujiang, et al. Effect of different drying methods on drying characteristics and qualities of lemon slices[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2017, 33(14): 292-299. (in Chinese with English abstract)
- [6] 谢焕雄, 胡志超, 王海鸥, 等. 真空冷冻干燥对柠檬挥发性风味化合物保留的影响[J]. 农业工程学报, 2018, 34(22): 282-290.
Xie Huanxiong, Hu Zhichao, Wang Haiou, et al. Effect of vacuum freeze-drying methods on retention of volatile flavor compounds of lemon[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2018, 34(22): 282-290. (in Chinese with English abstract)
- [7] Salazar N A, Alvarez C, Orrego C E. Optimization of freezing parameters for freeze-drying mango (*Mangifera indica* L.) slices[J]. Drying Technology, 2018, 36(2): 192-204.
- [8] Geidobler R, Winter G. Controlled ice nucleation in the field of freeze-drying: Fundamentals and technology review[J]. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2013, 85(2): 214-222.
- [9] Feng Y, Tan C, Zhou C, et al. Effect of freeze-thaw cycles pretreatment on the vacuum freeze-drying process and physicochemical properties of the dried garlic slices[J]. Food Chemistry, 2020, 324: 126883.
- [10] Ando Y, Maeda Y, Mizutani K, et al. Impact of blanching and freeze-thaw pretreatment on drying rate of carrot roots in relation to changes in cell membrane function and cell wall structure[J]. LWT - Food Science and Technology, 2016, 71: 40-46.
- [11] Ceballos A M, Giraldo G I, Orrego C E. Effect of freezing rate on quality parameters of freeze dried soursop fruit pulp[J]. Journal of Food Engineering, 2012, 111(2): 360-365.
- [12] 麦润萍, 冯银杏, 李汴生. 基于分形理论的预冻温度对冻干猕猴桃片干燥特性及品质的影响[J]. 食品与发酵工业, 2018, 44(12): 155-160.
Mai Runping, Feng Yinxing, Li Biansheng. The influence of pre-freezing temperature on the characteristics of kiwifruit slices based on fractal[J]. Food and Fermentation Industries, 2018, 44(12): 155-160. (in Chinese with English abstract)
- [13] 余彬. 组合预处理对甘薯变温压差膨化干燥品质的影响[D]. 长沙, 中南林业科技大学, 2015.
She Bin. Effect of Combination Pre-treatment on the Quality of Explosion Puffing Drying Sweet Potato at Variable Temperature and Pressure Differential[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2015. (in Chinese with English abstract)
- [14] 石芳. 干燥过程中松茸品质变化及水分传递特性研究[D]. 重庆, 西南大学, 2018.
Shi Fang. Study on the Quality and Characterization of Moisture Transfer from Tricholoma Matsutake during Drying Process[D]. Chongqing: Southwest University, 2018. (in Chinese with English abstract)
- [15] Xu X, Zhang L, Feng Y, et al. Ultrasound freeze-thawing style pretreatment to improve the efficiency of the vacuum freeze-drying of okra (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench) and the quality characteristics of the dried product[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2021, 70: 105300.
- [16] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准食品中水分的测定: GB 5009.3-2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 1-2.
- [17] Khampakool A, Soisungwan S, Park S H. Potential application of infrared assisted freeze drying (IRAFD) for banana snacks: Drying kinetics, energy consumption, and texture[J]. LWT, 2019, 99: 355-363.
- [18] Yi J, Zhou L, Bi J, et al. Influences of microwave pre-drying and explosion puffing drying induced cell wall polysaccharide modification on physicochemical properties, texture, microstructure and rehydration of pitaya fruit chips[J]. LWT - Food Science and Technology, 2016, 70: 271-279.
- [19] 彭健. 压差闪蒸干燥胡萝卜脆条质构品质形成机制研究[D]. 中国农业科学院, 2019.
Peng Jian. Formation Mechanism of Texture and Structural Properties of Instant Controlled Pressure Drop(DIC) Dried Carrot Chips[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2019. (in Chinese with English abstract)
- [20] Giesche H. Mercury porosimetry: A general (practical) overview[J]. Particle & Particle Systems Characterization, 2006, 23(1): 9-19.
- [21] 张鹏飞, 吕健, 毕金峰, 等. 渗透脱水对变温压差膨化干燥桃片品质的影响[J]. 中国食品学报, 2017, 17(1): 69-76.
Zhang Pengfei, Lu Jian, Bi Jinfeng, et al. Effect of osmotic dehydration on quality of peach chips prepared by explosion puffing drying[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2017, 17(1): 69-76. (in Chinese with English abstract)
- [22] Taşeri L, Aktaş M, Şevik S, et al. Determination of drying kinetics and quality parameters of grape pomace dried with a heat pump dryer[J]. Food Chemistry, 2018, 260: 152-159.
- [23] Li X, Wu X, Bi J, et al. Polyphenols accumulation effects on surface color variation in apple slices hot air drying process[J]. LWT, 2019, 108: 421-428.
- [24] 宋慧慧, 陈芹芹, 毕金峰, 等. 干燥方式及碱液处理对鲜

- 枸杞干燥特性和品质的影响[J]. 食品科学, 2018, 39(15): 197-206.
- Song Huihui, Chen Qinqin, Bi Jinfeng, et al. Effects of different drying methods and alkali pretreatment on drying characteristics and quality of fresh goji berries (*Lycium barbarum*)[J]. Food Science, 2018, 39(15): 197-206. (in Chinese with English abstract)
- [25] 郭玲玲, 周林燕, 毕金峰, 等. 香菇中短波红外-脉动压差闪蒸联合干燥工艺研究[J]. 中国食品学报, 2018, 18(2): 155-165.
- Guo Lingling, Zhou Linyan, Bi Jinfeng, et al. Studies on dry technics of shiitake mushroom using pulsed sudden decompression flashing drying and medium-shortwave infrared radiation[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2018, 18(2): 155-165. (in Chinese with English abstract)
- [26] 王沛, 毕金峰, 白沙沙, 等. 不同原料品种的苹果脆片品质评价及其相关性分析[J]. 食品与机械, 2012, 28(2): 9-14.
- Wang Pei, Bi Jinfeng, Bai Shasha, et al. Determination of quality evaluation and correlation analysis of varieties apple chips[J]. Food & Machinery, 2012, 28(2): 9-14. (in Chinese with English abstract)
- [27] Szychowski P J, Lech K, Sendra-Nadal E, et al. Kinetics, biocompounds, antioxidant activity, and sensory attributes of quinces as affected by drying method[J]. Food Chemistry, 2018, 255: 157-164.
- [28] Martínez-Navarrete N, Salvador A, Oliva C, et al. Influence of biopolymers and freeze-drying shelf temperature on the quality of a mandarin snack[J]. LWT, 2019, 99: 57-61.
- [29] Harnkarnsujarit N, Kawai K, Watanabe M, et al. Effects of freezing on microstructure and rehydration properties of freeze-dried soybean curd[J]. Journal of Food Engineering, 2016, 184: 10-20.
- [30] 黄忠民, 岳宗阳, 艾志录, 等. 冻结速率对面团品质的影响[J]. 中国食品学报, 2013, 13(10): 92-96.
- Huang Zhongmin, Yue Zongyang, Ai Zhilu, et al. Influence of freezing rate on the dough quality[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2013, 13(10): 92-96. (in Chinese with English abstract)
- [31] 刘艳春, 王维民, 苏阳, 等. 不同冻结速率对冻后番木瓜品质的影响[J]. 食品工业科技, 2015, 36(14): 335-339.
- Liu Yanchun, Wang Weimin, Su Yang, et al. Effect of different freezing rates on the quality change of *Carica papaya* L[J]. Science and Technology of Food Industry, 2015, 36(14): 335-339. (in Chinese with English abstract)
- [32] Voda A, Homan N, Witek M, et al. The impact of freeze-drying on microstructure and rehydration properties of carrot[J]. Food Research International, 2012, 49(2): 687-693.
- [33] Parniakov O, Bals O, Lebovka N, et al. Pulsed electric field assisted vacuum freeze-drying of apple tissue[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2016, 35: 52-57.
- [34] 曹雪慧, 赵东宇, 朱丹实, 等. 渗透预处理对蓝莓冻结特性的影响[J]. 食品科学, 2019, 40(7): 192-197.
- Cao Xuehui, Zhao Dongyu, Zhu Danshi, et al. Effect of osmotic pretreatment on the quality of frozen blueberry[J]. Food Science, 2019, 40(7): 192-197. (in Chinese with English abstract)
- [35] 常启虎. 冻融循环作用下路基结构水热稳定性的研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2016.
- Chang Qihu. Research on Hydrothermal Stability of Subgrade Structure under Freezing and Thawing Cycles[D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2016. (in Chinese with English abstract)
- [36] Foerst P, De Carvalho T M, Lechner M, et al. Estimation of mass transfer rate and primary drying times during freeze-drying of frozen maltodextrin solutions based on x-ray μ -computed tomography measurements of pore size distributions[J]. Journal of Food Engineering, 2019, 260: 50-57.
- [37] Malik N, Gouseti O, Bakalis S. Effect of freezing on microstructure and reconstitution of freeze-dried high solid hydrocolloid-based systems[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 83: 473-484.
- [38] Zhang L, Liao L, Qiao Y, et al. Effects of ultrahigh pressure and ultrasound pretreatments on properties of strawberry chips prepared by vacuum-freeze drying[J]. Food Chemistry, 2020, 303: 125386.
- [39] Nowak D, Piechucka P, Witrowa-Rajchert D, et al. Impact of material structure on the course of freezing and freeze-drying and on the properties of dried substance, as exemplified by celery[J]. Journal of Food Engineering, 2016, 180: 22-28.
- [40] Wang L, Yin Z, Wu J, et al. A study on freeze - thaw characteristics and microstructure of Chinese water chestnut starch gels[J]. Journal of Food Engineering, 2008, 88(2): 186-192.
- [41] 何秋菊. 古书画施胶剂的作用机理及中性铝盐施胶沉淀剂的研发[D]. 西安: 西北大学, 2019.
- He Qiuju. Study on the Role of Sizing Agent in Ancient Calligraphy & Painting and the Development of Neutral Aluminum Salt Sizing Precipitator[D]. Xi'an: Northwest University, 2019. (in Chinese with English abstract)
- [42] 王轩. 不同产地红富士苹果品质评价及加工适宜性研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2013.
- Wang Xuan. Research on Quality Evaluation and Processing Suitability of Fuji Apple from Different Chinese Origins[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2013. (in Chinese with English abstract)
- [43] 郭婷, 邓宏挺, 陈益能, 等. 冻融预处理对大果山楂热风干燥产品品质影响[J]. 食品工业, 2019, 40(11): 53-57.
- Guo Ting, Deng Hongting, Chen Yineng, et al. Effect of freeze-thaw pretreatment on the quality of hawthorn dried by hot air[J]. 2019, 40(11): 53-57. (in Chinese with English abstract)
- [44] Pimenta Inada K O, Nunes S, Martínez-Blázquez J A, et al. Effect of high hydrostatic pressure and drying methods on phenolic compounds profile of jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba*) peel and seed[J]. Food Chemistry, 2020, 309: 125794.
- [45] Santarelli V, Neri L, Sacchetti G, et al. Response of organic and conventional apples to freezing and freezing pre-treatments: Focus on polyphenols content and antioxidant activity[J]. Food Chemistry, 2020, 308: 125570.
- [46] Jia Y, Khalifa I, Hu L, et al. Influence of three different

- drying techniques on persimmon chips' characteristics: A comparison study among hot-air, combined hot-air-microwave, and vacuum-freeze drying techniques[J]. Food and Bioprocess Technology, 2019, 118: 67-76.
- [47] Zhou W, Wang H, Wang D, et al. An experimental investigation on the influence of coal brittleness on dust generation[J]. Powder Technology, 2020, 364: 457-466.
- [48] Zhou W, Wang H, Wang D, et al. The influence of pore structure of coal on characteristics of dust generation during the process of conical pick cutting[J]. Powder Technology, 2020, 363: 559-568.
- [49] Chin S T, Nazimah S A H, Quek S Y, et al. Changes of volatiles' attribute in durian pulp during freeze- and spray-drying process[J]. LWT, 2008, 41(10): 1899-1905.

Effects of pre-freezing on the drying characteristics and quality parameters of freeze drying apple slices

Ma Youchuan^{1,2}, Bi Jinfeng^{1,2}, Yi Jianyong^{1,2*}, Du Qianqian^{1,2}, Feng Shuhan^{1,2}, Li Suobin³

(1. Institute of Food Science and Technology, CAAS, Beijing 100193, China; 2. Key Laboratory of Agro-Products Processing, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100193; 3. Jiangsu BLK Refrigeration Technology Development Co., Ltd., Changzhou 213116, China)

Abstract: Vacuum freeze-drying food has become a commonly found product in worldwide, due to its low moisture content, long shelf life, reduced wrinkles, and less loss of nutrients. But the great challenge to produce vacuum freeze-drying fruits can be related to the long drying time, high energy consumption, and low crispness. Pre-freezing process is an important procedure of vacuum freeze drying, where the freezing rate usually determines the quality and drying characteristic of vacuum freeze-drying (FD) products. Freeze-thaw cycles (FTC) are generally used as a pretreatment method to control the drying efficiency and product quality. In this study, three freezing temperature (-20 °C, -80 °C, liquid nitrogen freezing) and 1-3times freeze-thaw pretreatment (FTC-1, FTC-2, FTC-3) were adopted in apple slices drying, in order to explore the influence of freezing rate and freeze-thaw treatment (FTC) on the drying characteristics and quality of FD apple chips. An investigation was also made to explore the effect of freeze treatment on the freezing and drying characteristics, microstructure, color, hardness, crispness, and nutritional quality, in the FD apple chips. The results showed that the freezing rate increased with the decrease of freezing temperature and the increase of FTC times. In drying characteristics, the Page model can better represent the drying process of apple chips with various temperatures and freeze-thaw cycles. The freeze-thaw treatment significantly increased the drying rate of apple slices, while reduced the time to reach the maximum drying rate. Compared with the fast freezing (-80 °C), the drying time of apple slices was 5% shorter than that in the slow freezing (-20 °C), and the crispness increased 50.1%. Compared with the -20 °C pre-freezing group, the apple crisps treated by FTC-1 showed a more uniform pore structure, with the 37.2% increase in pore volume, 15.3% reduction in FD drying time, 14.6% reduction in drying energy, and 117.6% increase in crispness. In phenolic compounds, there was no significant effect of pre-freezing temperatures on the phenolic compounds, whereas, the freeze-thaw treatment significantly affected the content of main phenolic compounds in apple chips. Specifically, the content of main phenolic compounds remained low, as the increasing time in the pretreated FTC. The total retention rate of phenol was 77.65% in freeze-dried apple chips, and that in the FTC-1 was 45.2%. There was no significant effect of pre-freezing temperature on the total content of soluble sugar and titratable acid. Although the freeze-thaw treatment can lead to the loss of some juice, the total content of soluble sugar and titratable acid decreased slightly. The sensory evaluation results showed that there were adverse effects of freeze-thaw treatment on the appearance and smell, with the decrease of smoke sensation and stickiness in the freeze-dried apple chips. Considering the quality of products and drying energy consumption, the FTC-1 treatment can be used as the optimal process to control the quality of vacuum freeze-dried apple chips. The freezing rate and freeze-thaw treatment can serve as the sensory quality control, to save the drying time and energy consumption for the production of vacuum freeze-dried fruit and vegetable crisp slices.

Keywords: drying characteristics; microstructure; quality; apple; freeze thaw cycle; vacuum freeze drying